

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-195017

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 22 C 45/00			C 22 C 45/00	
5/00			5/00	
5/04			5/04	
C 22 F 1/00			C 22 F 1/00	B

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全6頁)

(21)出願番号	特願平8-21546	(71)出願人	000215785 帝国ピストンリング株式会社 東京都中央区八重洲1丁目9番9号
(22)出願日	平成8年(1996)2月7日	(71)出願人	591112625 井上 明久 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川 内住宅11-806
(31)優先権主張番号	特願平7-297065	(71)出願人	391008456 増本 健 宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号
(32)優先日	平7(1995)11月15日	(74)代理人	弁理士 村井 卓雄
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

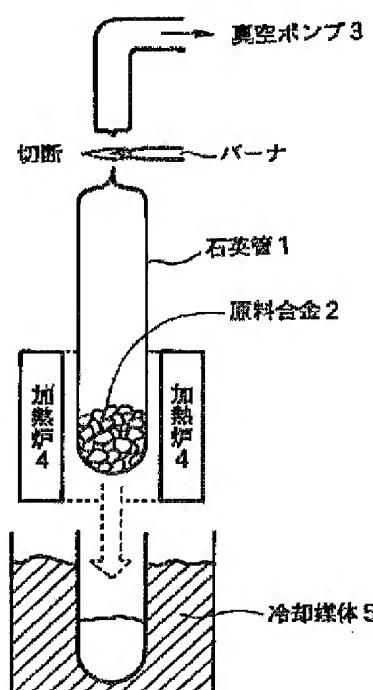
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塑性加工性に優れ、大型部材に適用可能な貴金属基非晶質合金及びその加工方法

(57)【要約】

【目的】 塑性加工性に優れ、大型部材に適用可能な貴金属基非晶質合金を提供する。

【構成】 一般式 $Ni_{100-a-b-c} Ni_a Cu_b P_c$ (但し、 Ni は P_d 及び P_t より選択される1種もしくは2種の貴金属元素であり、式中 a 、 b 、 c は原子比率で、それぞれ $3.0 \leq a + b \leq 4.5$, $3 \leq b / a \leq 7$, $1.8 \leq c \leq 2.5$ を満足する) で示される組成を有し、過冷却液体領域の温度幅が [$\Delta T =$ 結晶化温度 (T_x) - ガラス遷移温度 (T_g)] が $70 K$ 以上である貴金属基非晶質合金。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Ni_{a+b} P_c$ 。
(但し、 Ni は Pd 及び Pt より選択される1種もしくは2種の貴金属元素であり、式中 a 、 b 、 c は原子比率で、それぞれ $3.0 \leq a+b \leq 4.5$ 、 $3 \leq b/a \leq 7$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.5$ を満足する) で示される組成を有し、過冷却液体領域の温度幅[ΔT = 結晶化温度(T_c) - ガラス遷移温度(T_g)]が70K以上であることを特徴とする塑性加工性に優れ且つ大型部材に適用可能な貴金属基非晶質合金。

【請求項2】 断面積が 2.0 mm^2 以上、長さが50m以上寸法を有し、非晶質相を体積率で90%以上含むことを特徴とする請求項1記載の貴金属基非晶質合金。

【請求項3】 請求項1記載の貴金属基非晶質合金のバルク材を過冷却液体領域において塑性加工することを特徴とする貴金属基非晶質合金の加工方法。

【請求項4】 請求項1記載の貴金属基非晶質合金の粉末を過冷却液体領域において圧縮成形することを特徴とする貴金属基非晶質合金の加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、貴金属基非晶質合金に関するものであり、さらに詳しく述べるならば、貴金属がもっている高い耐食性、化学活性と同時に非晶質合金がもっている優れた耐食性、機械的強度、塑性加工性なども兼備した新規な合金を提供するものである。

【0002】 貴金属合金は、その高い耐食性や化学活性から触媒、化学工業用電極に使用され、また生体適合性から歯科用合金などに用いられている。一方、主として Fe 、 Ni 、 Co 、 Al 系などの非晶質合金は高強度、高硬度、高耐食性などの優れた性質をもっている。しかしながら、公知の非晶質合金は、箔帶、薄片状、粉末状、針金状に限られており、工業的にみて用途がかなり制約されている。さらに、非晶質合金は作製後の機械加工が難しく、このために最終コストが高くなる問題点があった。

【0003】 特公昭59-35417号公報によると、遷移金属-半金属系非晶質合金の例として $Pd_{0.8} Cu_{0.2} Si_{16.5}$ を直径0.20mm以下の針金とすることが開示されている。しかし、この組成は非晶質形成能が小さいために貴金属を主成分とする合金を大型部品として提供することができない。

【0004】 従来、貴金属基合金は通常の結晶質材料として使用することが一般的であって、非晶質化して非晶質合金の特徴を利用しようとする研究はほとんど行われていなかった。まして、貴金属基非晶質合金に優れた塑性加工性を付与し各種形状、寸法に成形する試みはなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 特公昭59-35417号の範囲に入る $Pd_{0.8} Ni_{0.2} P_{16.5}$ は、金型铸造で径5mm程度の非晶質合金を作製できることが知られている。しかし、これを超えて飛躍的に貴金属基合金の非晶質形成能を高める方法は知られていなかったので、各種工業材料、生体用材料などとして実用可能な大きさの貴金属系非晶質合金は提供されていなかった。すなわち、従来より、片ロール法、双ロール法、ガスマスク法などの公知の非晶質合金作製法により作製できる非晶質合金は、一般に箔帶、薄片状、粉末状、針金状に限られていたので、工業的用途もかなり制限されていたことに鑑み、塊状非晶質合金を製作する試みもなされている(第113回日本金属学会講演概要、1993、項2-29参照)が、この試みは貴金属基合金までには及んでいない。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記した問題点を解決すべく、貴金属基合金の非晶質形成能を増大する方策につき研究し本発明を完成した。即ち、本発明

20 は、一般式 $Ni_{a+b} P_c$ 。
(但し、 Ni は Pd 及び Pt より選択される1種もしくは2種の貴金属元素であり、式中 a 、 b 、 c は原子比率で、それぞれ $3.0 \leq a+b \leq 4.5$ 、 $3 \leq b/a \leq 7$ 、 $1.8 < c \leq 2.5$ を満足する) で示される組成を有し、過冷却液体領域の温度幅[ΔT = 結晶化温度(T_c) - ガラス遷移温度(T_g)]が70K以上であることを特徴とする、塑性加工性に優れ且つ大型部材に適用可能な貴金属基非晶質合金である。

【0007】 以下本発明の構成を説明する。 Ni 及び Cu は貴金属の非晶質形成能を高める元素である。 Ni 及び Cu は単独では、非晶質を形成できたとしても塑性加工性が劣るために、両者を共存させることが必要である。またそれぞれ30原子%未満及び45原子%を超過となると非晶質形成能が低下する他に、45原子%を超える組成で生成する結晶質合金は主相が金属間化合物となり、貴金属特有の優れた延性が失われるばかりでなく強度も低下する。したがって Ni と Cu の合計量は30~45原子%の範囲とした。

【0008】 本発明の組成において、 Ni 量に対する Cu 量の割合(b/a)が1未満では貴金属基合金の融点が十分に下がらないので、非晶質形成能が向上しない。また、この割合が1以上3未満または7超過では、結晶化相が比較的単純な構造になり結晶化に対する抵抗力がないために過冷却液体領域が狭くなる。このために非晶質合金を作製した後の塑性加工性を悪化させる原因となる。したがって、 Ni に対する Cu の割合を3~7と限定した。

【0009】 P の添加量が18原子%未満または25原子%超過になると、非晶質相が生成しなくなるので18~25原子%の範囲とした。

【0010】本発明においては、上記した組成限定に加えて、さらに、 $\Delta T =$ 結晶化温度(T_x) - ガラス遷移温度(T_g)が70K以上になるように組成を調節することが必要である。ここで、結晶化温度(T_x)は完全非晶質化合金を徐加熱して組織の一部が結晶化を開始する温度であり、Ni、Cu、Pなどの元素は結晶化温度(T_x)を高くする性質をもっている。ガラス遷移温度(T_g)はある昇温速度で徐加熱した際に結晶化の前駆段階で原子が再配列しようするために非晶質合金の粘性が急激に下がり始める温度である。上記した ΔT が70K以上であることが、塑性加工性が良好にするために必要であるので、本発明では $\Delta T \geq 70$ Kに限定した。

【0011】上記した優れた特性の貴金属基非晶質合金の特に有利なる形態は、断面積が20mm²以上、長さが50mm以上の寸法を有し、非晶質相を体積率で90%以上含むものであって、かかるバルク材は従来の針金状貴金属基非晶質合金に比べると、大型部材へも適用することができる。また、粘性流動を利用した塑性加工が可能なため、そのままあるいは塑性加工により複雑形状部材を提供することができる。

【0012】本発明に係る貴金属基非晶質合金の有利な加工方法は、過冷却液体の粘性流動を利用して塑性加工を行うことである。ある昇温速度で非晶質合金を加熱してゆくと、特定組成の非晶質合金は結晶化温度以下の温度領域で過冷却液体状態に遷移することが知られている(特開平3-158446号公報)。このような過冷却液体状態では非晶質合金の粘性が急激に低下するため、該温度領域で閉塞鍛造などの適切な加工方法により容易に任意の形状の非晶質合金部材を作製することができる。なおZr基非晶質合金からなるマイクロマシン用歯車などが作製・報告されている(第44回塑性加工連合講演会概要、項445参照)。本発明に係る貴金属基非晶質合金は5K/minの昇温速度で結晶化温度から結晶化温度-40Kに加熱すると過冷却液体状態になることが見出された。したがって、この温度範囲において粘性流動を利用して、非晶質バルク材のは塑性加工あるいは非晶質粉末の圧縮による固化を行うことができる。

【0013】次に、本発明の貴金属基非晶質合金の好ましい製造方法について説明する。図1に示す器具を使用して棒状の貴金属基非晶質合金を製造することができる。予め所望の内径を有する石英管1中に所定組成に調製した原料合金2を装填し、石英管1の開放端より真空ポンプ3を用いて石英管内を真空脱気する。その後、石英管の開放端をバーナー等の熱源で閉じカプセル状に真空封入する。このカプセルを加熱炉4中で所定の温度まで昇温し、原料合金2を完全に溶解させる。この原料合金2溶湯を、例えば製品形状のキャビティを有する金型中に鋳込む、または石英管ごと水中に焼き入れる等の適切な冷却媒体5を用いた冷却方法により凝固させる。本発明合金の非晶質形成能は、従来の非晶質合金組成に比べ大幅に改善されているため小さな冷却速度で非晶質相が生成する。言い換えれば、従来と同等の冷却速度でも大型化が可能である。

* 英管の開放端をバーナー等の熱源で閉じカプセル状に真空封入する。このカプセルを加熱炉4中で所定の温度まで昇温し、原料合金2を完全に溶解させる。この原料合金2溶湯を、例えば製品形状のキャビティを有する金型中に鋳込む、または石英管ごと水中に焼き入れる等の適切な冷却媒体5を用いた冷却方法により凝固させる。本発明合金の非晶質形成能は、従来の非晶質合金組成に比べ大幅に改善されているため小さな冷却速度で非晶質相が生成する。言い換えれば、従来と同等の冷却速度でも大型化が可能である。

【0014】

【作用】従来の非晶質構造を得るための基本的考え方は非晶質化元素あるいは半金属元素をFeなどの基本成分に添加することにより液体構造を残したまま出来るだけ速い冷却速度で凝縮されることにあった。しかしながら大型の貴金属基非晶質合金を作るためには、この考え方だけでは対応できないので、本発明においては、合金の低融点化により液体の原子構造を安定化させるという考え方を採用し、この考え方をCu/Ni比率(b/a)として具体化することによって、非晶質形成能を飛躍的に高めることができた。さらに、Cu/Ni比率(b/a)が3~7であるときには、非晶質合金が結晶化する際に析出する析出相は複雑な構造をもつために、この比率範囲は結晶化に対する抵抗力を高める意味をもっていること、及びこの比率範囲ではガラス遷移温度(T_g)はほぼ変化しないことも見出された。すなわち、結晶化に要する熱エネルギーが大きくなり、結晶化温度(T_x)が上昇するがガラス遷移温度(T_g)はほぼ変化しないために $\Delta T \geq 70$ Kとなり易く、かつ大幅に過冷却液体温度幅が増大する。よって、過冷却液体状態は安定し、非晶質合金作製後の塑性加工が極めて容易になる。

【0015】

【実施例】表1に示す合金組成からなる材料(実施例1~10、比較例1~10)を図1に示す器具を用いて断面積20mm²、長さ100mmの棒状試料に鋳造した。試料の非晶質相の確認をX線回折法および光学顕微鏡により行った。過冷却液体領域の温度幅(ΔT)は、一般に非晶質合金の熱分析に用いられる示差走査熱量計により20K/minの昇温速度で測定した。本発明の合金の塑性加工性は、オイルバス中で過冷却液体温度領域に加熱した棒材に応力を加え90°曲げを行い、変形部の割れにより評価した。これらの結果を表1に示す。

(以下余白)

表1

	Cu/N	過冷却液体領域		
		生成相	ΔT_x (K)	での曲げ試験
実施例1	Pd ₄₀ Ni ₅ Cu ₃₅ P ₂₀	7	非晶質	72 健全
実施例2	Pd ₄₀ Ni ₁₀ Cu ₃₀ P ₂₀	3	非晶質	91 健全
実施例3	Pd ₃₅ Ni ₁₁ Cu ₃₃ P ₂₁	3	非晶質	82 健全
実施例4	Pd ₃₅ Ni ₅ Cu ₃₅ P ₂₅	7	非晶質	73 健全

5				6
実施例5	Pd ₄₆ Ni ₅ Cu ₃₉ P ₂₀	6	非晶質	79
実施例6	Pt ₄₀ Ni ₅ Cu ₃₅ P ₂₀	7	非晶質	82
実施例7	Pt ₄₀ Ni ₁₀ Cu ₃₉ P ₂₀	3	非晶質	84
実施例8	Pd ₃₀ Pt ₁₀ Ni ₈ Cu ₃₂ P ₂₀	4	非晶質	78
実施例9	Pd ₂₂ Pt ₂₀ Ni ₈ Cu ₃₀ P ₂₀	5	非晶質	75
実施例10	Pd ₁₀ Pt ₃₀ Ni ₁₀ Cu ₃₀ P ₂₀	3	非晶質	76
比較例1	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	∞	非晶質	61
比較例2	Pd ₄₀ Cu ₄₀ P ₂₀	0	結晶質	—
比較例3	Pd ₄₀ Ni ₂₀ Cu ₂₀ P ₂₀	1	結晶質	—
比較例4	Pd ₃₀ Ni ₅ Cu ₄₅ P ₂₀	9	結晶質	—
比較例5	Pd ₂₂ Ni ₁₀ Cu ₃₀ P ₂₀	3	結晶質	—
比較例6	Pt ₄₀ Ni ₂₀ Cu ₂₀ P ₂₀	1	結晶質	—
比較例7	Pt ₃₀ Ni ₈ Cu ₃₂ P ₂₀	4	結晶質	—
比較例8	Pd ₂₀ Pt ₁₀ Ni ₅ Cu ₄₅ P ₂₀	9	結晶質	—
比較例9	Pd ₁₀ Pt ₃₀ Ni ₂₀ Cu ₂₀ P ₂₀	1	結晶質	—
比較例10	Pd ₃₀ Pt ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₃₀ P ₂₀	3	非晶質	62

【0016】表1に示すように実施例1～10の合金組成を有する本発明の棒状試料及び比較例1、10はいずれも非晶質相を90%以上含んでいたが、比較例2～9では非晶質形成能が低く非晶質相が90%未満の組織となつた。また、過冷却液体領域での変形試験の結果、本発明の実施例1～10では変形部の割れ等はみられず、健全な変形製品が得られた。比較例1及び10では ΔT_{m} が70K未満で熱的に不安定であるため昇温中に結晶化が進行し、変形部で結晶相を起点とするクラックがみられ健全な変形製品が得られなかつた。

【0017】一例として、本発明合金の代表例である実施例2の非晶質合金棒材断面のX線回折試験結果を図2に、示差走査熱量計により測定したDSC曲線を図3に示す。図2での回折图形はハローパターンのみを示し、非晶質単相であることが明らかである。また、示差走査熱量計によるDSC曲線から本非晶質合金棒材のガラス遷移温度 T_g 、結晶化温度 T_c 、過冷却液体領域の温度幅 ΔT_{m} はそれぞれ、574K、665K、91Kであった。

【0018】表1中の生成相において「非晶質」は90%以上非晶質が存在することを表し、「結晶質」は非晶質の存在が90%以下であることを示す。表中の過冷却液体領域の温度幅は、示差走査熱量計により昇温速度2

0K/minで測定したものであり、「—」は結晶質が混在しているため正確な値を示さないもの、あるいは過冷却液体領域の存在しないものを表す。

【0019】

【発明の効果】以上示したように、本発明合金は非晶質形成能が極めて良好なために、大型の貴金属基非晶質合金が容易に作製可能となり、広い過冷却液体領域を利用することによる塑性加工で複雑形状の貴金属基非晶質合金部材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】貴金属基非晶質合金棒材を製造する器具の一部断面正面図である。

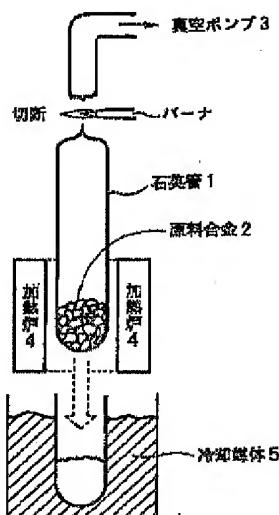
30 【図2】実施例2の非晶質合金棒材断面のX線回折試験結果を示す回折图形である。

【図3】実施例2の非晶質合金を示差走査熱量計により測定したDSC曲線である。

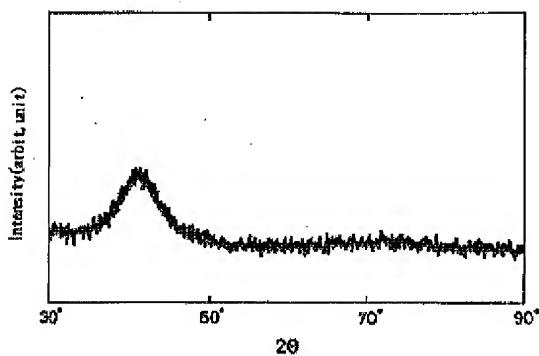
【符号の説明】

- 1 一石英管
- 2 一原料合金
- 3 一真空ポンプ
- 4 一加熱炉
- 5 一冷却媒体

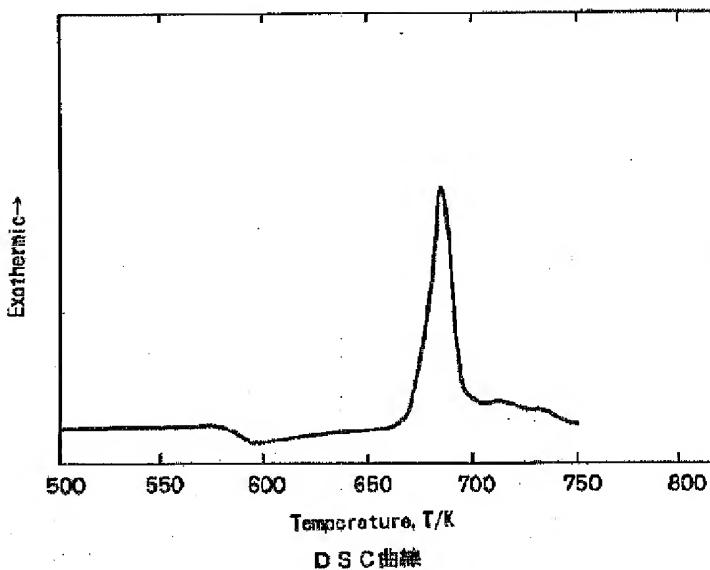
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成8年4月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】塑性加工性に優れ、大型部材に適用可能な貴金属基非晶質合金及びその加工方法

フロントページの続き

(71) 出願人 390014535
新技術事業団
埼玉県川口市本町4 丁目1 番8 号
(72) 発明者 西山 信行
東京都中央区八重洲1 丁目9 番9 号 帝国
ピストンリング株式会社内

(72) 発明者 井上 明久
宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅
11-806
(72) 発明者 増本 健
宮城県仙台市青葉区上杉3 丁目8 番22号